

## 計算分子科学研究部門

齊藤真司(教授)(2005年10月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 光励起反応ダイナミックスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミックスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミックスの理論研究
- d) 生体高分子における構造揺らぎ・構造多様性と構造変化の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 励起状態のポテンシャル面の精度を維持し効率よく計算する方法論を 10-Hydroxybenzo[h]quinoline に適用し、光励起にともなうプロトン移動ダイナミックスの解析を進めている。電子励起後の色素分子の振動コヒーレンス、さらに色素分子の振動から周囲の溶媒分子への緩和ダイナミックス等の起源を明らかにした。
- b) 線形および非線形分光法による凝縮系のダイナミックス、とくに水の分子内および分子間ダイナミックスの解析を進め、分子間運動の揺らぎ(スペクトル拡散)の起源、エネルギー緩和ダイナミックスを明らかにした。さらに、エネルギー緩和ダイナミックスに対する新しい解析手法を提案し、その手法による詳細な解析を行った。また、分子内振動・変角運動における揺らぎの影響の解析を行った。変角運動に関する二次元赤外分光法等の解析から、変角運動における変調への伸縮振動の影響など新たな知見を明らかにした。変角運動については、実験的にも未知の問題が多いが、今後の実験の展開に期待がもたれる。
- c) 多時間相関のアイデアを過冷却液体の不均一ダイナミックスの解析へと展開した。その結果、3時間相関関数は不均一ダイナミックスに非常に敏感であり、緩和時間とは異なる動的不均一性の寿命を明らかにした。さらに、温度低下とともに増大する協調的な不均一運動が Stokes-Einstein 関係の破綻に関わることも明らかにした。また、ここ数年、過冷却水の定圧比熱の特異的温度依存性について解析を進めてきたが、このような熱力学的異常性の起源となるダイナミックスの時間・空間スケールを明らかにしたとともに、分光学的にプローブできる可能性を示した。
- d) 分子シミュレーションを利用し、細胞増殖に関わるタンパク質に関する構造揺らぎ・構造変化を解析した。さらに、複数の状態に対する主成分解析および実験で得られている構造情報をも利用し、大域的な構造変化過程を提案した。さらに、イヌミルクライソザイムの unfolding 過程を解明するため、様々な温度における揺らぎや出現する構造を明らかにし、構造変化がどのような状態を経て進行するかを解析した。

B-1) 学術論文

**J. TAYAMA, A. ISHIHARA, M. BANNO, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA**, "Temperature Dependence of Vibrational Frequency Fluctuation of  $N_3^-$  in  $D_2O$ ," *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (11 pages) (2010).

**K. KIM and S. SAITO**, "Multi-Time Density Correlation Functions in Glass-Forming Liquids: Probing Dynamical Heterogeneity and its Lifetime," *J. Chem. Phys.* **133**, 044511 (10 pages) (2010).

**K. KIM and S. SAITO**, “Role of the Lifetime of Dynamic Heterogeneity in the Frequency Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093601 (4 pages) (2010).

**K. KIM, K. MIYAZAKI and S. SAITO**, “Molecular Dynamics Studies of Slow Dynamics in Random Media: Type A-B and Reentrant Transitions,” *Eur. Phys. J. Special Topics* **189**, 135–139 (2010).

**C. KOBAYASHI and S. SAITO**, “Relation between Conformational Heterogeneity and Reaction Cycle of Ras: Molecular Simulation of Ras,” *Biophys. J.* **99**, 3726–3734 (2010).

**T. YAGASAKI, S. SAITO and I. OHMINE**, “Effects of Nonadditive Interactions on Ion Solvation at the Water/Vapor Interface: A Molecular Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. A* **114**, 12573–12584 (2010).

B-3) 総説，著書

金 鋼, 斉藤真司, 「ガラス転移の動的不均一性とその時間スケール：多時間相関関数による解析」*アンサンブル* **12**, 16–21 (2010).

B-4) 招待講演

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, “Intermolecular Dynamics in Water: From Normal Liquid State to Supercooled Liquid State,” Flemingfest: Frontiers in Condensed Phase Physical Chemistry, Berkeley (U.S.A.), July 2010.

**T. YAGASAKI, K. KIM and S. SAITO**, “Ultrafast Water Dynamics and Low Heterogeneous Dynamics Probed by Multi-Time Correlation Functions,” 5th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, Minneapolis (U.S.A.), August 2010.

**K. KIM and S. SAITO**, “Lifetime of Dynamical Heterogeneity in Supercooled Liquids and its Role in Stokes-Einstein Violation,” Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, Novotel Ambassador, Busan (Korea), September 2010.

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, “Dynamics in Water and Ice Revealed by Theoretical Nonlinear IR Spectroscopy,” Pacificchem, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

B-6) 受賞，表彰

金 鋼, 日本物理学会若手奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

理論化学討論会世話人会委員 (2002–2009).

日本化学会東海支部幹事 (2007–2008).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007–2011).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「量子分子科学」2010年11月22日–24日.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2),「線形・非線形分光シミュレーションによる緩和および反応ダイナミクスの解明」 斉藤真司 (2010年度-2012年度).

科研費若手研究(B),「多時間相関関数を用いたガラス転移の不均一ダイナミクスの解析」 金 鋼 (2009年度-2010年度).

科研費若手研究(B),「密度揺らぎの多体相関関数による過冷却液体ダイナミクスの解析」 金 鋼 (2007年度-2008年度).

科研費特定領域研究(計画研究),「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」 斉藤真司 (2006年度-2009年度).

科研費基盤研究(B)(2),「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」 斉藤真司 (2004年度-2006年度).

科研費基盤研究(C)(2),「凝縮系の揺らぎおよび非線形分光に関する理論研究」 斉藤真司 (2001年度-2002年度).

科研費基盤研究(C)(2),「溶液内化学反応と高次非線形分光の理論研究」 斉藤真司 (1999年度-2000年度).

## C) 研究活動の課題と展望

光励起反応ダイナミクスの理論研究に関しては、細胞のイメージングに広く用いられているにも関わらず、そのダイナミクスについては未だによく分かっていない緑色蛍光タンパク質(GFP)の励起状態プロトン移動反応の解析を行う。さらに、光合成反応で重要な光捕集アンテナ系タンパク質の中の1つであるFenna-Matthews-Olson タンパク質(FMO)の高効率な励起エネルギー移動反応の解析を行う。

線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究に関しては、水の分子内・分子間ダイナミクスの解析を進め、各運動の揺らぎ、伸縮と変角運動、変角運動と分子間運動のカップリングの様相、水中のエネルギー散逸機構を明らかにし、水溶液内の化学反応機構の基礎をなす水の分子内・分子間振動ダイナミクスの包括的な解明を目指す。

さらに、高次非線形分光法および状態変化の両面から解析を行い、過冷却水やイオン液体等の不均一ダイナミクスの起源について解析を進める。